

СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА ДЕФЕКТАХ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ A_4B_6 И ИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РЕШЕТКОЙ

В.С. Виноградов

Локализованные и резонансные состояния различной симметрии по-разному взаимодействуют с краями зон. Учет этого обстоятельства позволяет объяснить поведение примесных и дефектных состояний в A_4B_6 .

Теоретическое рассмотрение проблемы примесных и дефектных состояний в полупроводниках A_4B_6 проводилось в [1-6]. В [1,2] численными методами рассчитаны уровни вакансий Pb и Te в PbTe. Но требования симметрии в расчете были учтены не полностью. Общее аналитическое рассмотрение проблемы проведено в [5]. Однако часть выводов этой работы основывается на одномерной модели полупроводников, одномерных свойств в действительности не обнаруживающих.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы в трехмерной модели выяснить, как симметрия дефектного состояния проявляется при его взаимодействии с различными зонами и с решеткой.

Уравнение Шредингера рассматриваемой модели имеет вид:

$$[H_0 + V_d(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) + V_l]\Psi(\mathbf{r}) = E_{\Pi}\Psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где H_0 — гамильтониан периодической решетки; V_d и $V(\mathbf{r})$ — потенциалы дефекта и электрон-фононного взаимодействия; V_l — потенциальная энергия фононов (кинетической пренебрегаем).

Для того, чтобы сделать возможным аналитическое решение задачи и получить дефектные состояния s, p и d-симметрии, потенциал дефекта выбран в виде семи δ -функций $V_d(\mathbf{r}) = \sum_i V_{oi}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$. Одна из них (с коэффициентом V_0) расположена на месте иона, а остальные шесть (с коэффициентом V_1) — симметрично в направлениях $\pm x, \pm y, \pm z$ на расстоянии $r_0 \ll a$ от первой, где a — постоянная решетки.

С помощью уравнения $Lg \equiv (H_0 - E)g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (E = E_{\Pi} - V_l)$ введем функцию Грина

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_n \int dk \Psi_{nk}(\mathbf{r}) \Psi_{nk}^*(\mathbf{r}') [E_n(\mathbf{k}) - E - i\delta]^{-1}, \quad (2)$$

где $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$ — функция Блоха ($(H_0 - E)\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = 0$), n — номер зоны.

Применяя к (1) оператор L^{-1} , получим интегральное уравнение, в которое также входит $\Psi_0(\mathbf{r})$ — решение уравнения $L\Psi_0 = 0$. Положим $\Psi_0(\mathbf{r}) = 0$, так как ищем локализованные и резонансные решения, отличные от $\Psi_0(\mathbf{r})$. Проведя в интегральном уравнении одну итерацию, получим:

$$\Psi(\mathbf{r}) = - \sum_i V_{oi} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_i), \quad (3)$$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \int g(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_1. \quad (4)$$

Положив в (3) $\mathbf{r} = \mathbf{r}_k$ ($k = 1 \div 7$), получим систему уравнений для определения $\Psi(\mathbf{r}_i)$ и энергий

$$\Psi(\mathbf{r}_k) = - \sum_i V_{oi} G(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_i). \quad (5)$$

Учтем вытекающие из симметрии (O_h) соотношения между функциями $g(r_k, r_i)$, а также то обстоятельство, что для состояний, соответствующих минимуму полной энергии E_{II} , функция $V(r)$ имеет симметрию не ниже тетрагональной (из-за возможной ян-теллеровской деформации). Введем симметричные комбинации величин $\Psi(r_i)$: $S = 6^{-1/2} [\Psi^{(+)}(x) + \Psi^{(+)}(y) + \Psi^{(+)}(z)]$; $\sigma = \Psi(0)$; $X = 2^{-1/2} \Psi^{(-)}(x)$, аналогично для Y, Z ; $\Delta_1 = 2^{-1} [\Psi^{(+)}(y) - \Psi^{(+)}(z)]$, $\Delta_2 = 2^{-1} \cdot 3^{-1/2} [2\Psi^{(+)}(x) - \Psi^{(+)}(y) - \Psi^{(+)}(z)]$, где $\Psi^{(\pm)}(x) = \Psi(x) \pm \Psi(-x)$, ..., $\Psi(\pm x) = \Psi(\pm r_{0x})$.

Подставляя эти выражения в (5), получим соотношения, определяющие энергии и волновые функции состояний.

Состояния симметрии Γ_1 . Два уровня с различной энергией.

$$\begin{aligned} [1 + V_0 G(\sigma)]\sigma + V_1 G(\sigma, S) S &= 0, \\ V_0 G(S, \sigma)\sigma + [1 + V_1 G(S)] S &= 0, \\ \Psi_{\Gamma_1}(r) &= -V_0 G(r, 0)\sigma - V_1 G(r, S) S. \end{aligned} \quad (6)$$

Состояния симметрии Γ_{15} . Трижды вырожденный уровень.

$$\begin{aligned} [1 + V_1 G(a)]a &= 0, \\ \Psi_a(r) &= -V_1 G(r, a)a \quad (a = X, Y, Z). \end{aligned} \quad (7)$$

При учете в $V_d(r)$ спин-орбитального взаимодействия трижды вырожденный уровень расщепляется на дважды и четырежды вырожденный (с учетом спина).

Состояния симметрии Γ_{12} . Дважды вырожденный уровень.

$$\begin{aligned} [1 + V_1 G(\Delta_i)]\Delta_i &= 0, \\ \Psi_{\Delta_i}(r) &= -V_1 G(r, \Delta_i)\Delta_i \quad (i = 1, 2). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $G(A) \equiv G(A, A)$. Функции $g(A, B)$, $g(A, r')$, $g(r, B)$ получаются из $g(r, r')$ заменой функций $\Psi_{nk}(r)$ и $\Psi_{nk}(r')$ на их комбинации, построенные аналогично выражениям $S, \sigma, \dots, \Delta_2$ (напр., $\Psi_{nk}(r) \rightarrow 2^{-1/2} \Psi_{nk}^{(-)}(x)$).

Для оценки взаимодействия состояния $\Psi_a(r)$ с различными зонами рассчитаем вблизи L-точки ($k = 0$) скалярное произведение

$$(\Psi_{nk}^* \Psi_a) = - (E_n(k) - E)^{-1} \sum_i V_{oi} \Psi_{nk}(r_i) \Psi_a(r_i) \propto k^l. \quad (9)$$

Результаты приведены в табл. 1 для ближайших к щели \bar{p} -зон металла и халькогена*. Символы M, X указывают, что дефект располагается на месте металла или халькогена соответственно. В правом столбце обозначена симметрия функций $\Psi_{no}(r)$ в точках M и X. Если $l = 0$, то в L-точке $(\Psi_{no}^* \Psi_a) \neq 0$, комбинации $A, B \propto k^l \neq 0$, и состояние сильно взаимодействует с зоной.

В полупроводниках $A_4 B_6$ ниже валентной зоны имеется зона тяжелых дырок с экстремумом в несимметричной точке. Взаимодействие состояний (6)–(8) с этой зоной будет сильным ($l = 0$). Также сильным будет взаимодействие состояний несимметричных дефектов со всеми зонами.

* Примесное спин-орбитальное взаимодействие перемешивает между собой лишь состояния Γ_{15} . Для новых линейных комбинаций этих состояний вид таблицы сохраняется.

Таблица 1

Значения l в выражении (9) для дефектных состояний симметрий $\Gamma_1, \Gamma_{15}, \Gamma_{12}$ и различных зон

Γ_1		Γ_{15}		Γ_{12}		Симм.	
М	X	М	X	М	X	М	X
1	2	0	1	1	0	$L_3^{45'}$	L_3^{45}
1	0	0	1	1	0	L_3^6	L_3^6
1	0	0	1	1	0	L_2^6	L_1^6
0	1	1	0	0	1	L_1^6	L_2^6
2	1	1	0	0	1	L_3^{45}	$L_3^{45'}$
0	1	1	0	0	1	L_3^6	L_3^6

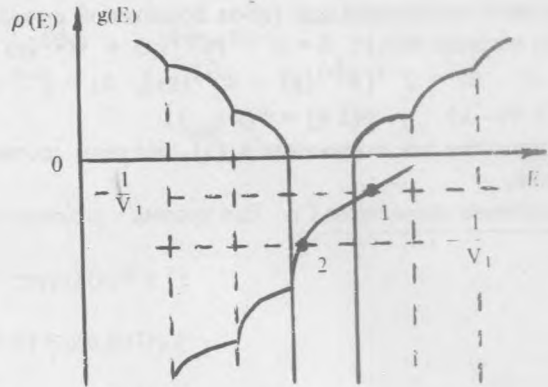


Рис. 1. Зависимость плотности состояний $\rho(E)$ и функции Грина $g(E)$ от энергии.

Найдем зависимость $g(E)$ вблизи краев зон для $l = 0$ и $l \neq 0$. Для конкретности рассмотрим состояния Γ_{15} дефекта в положении X. Учитывая данные табл. 1, получим:

$$g(X, E) \cong C + \Theta(\epsilon) d\sqrt{\epsilon} + \epsilon[-\Theta(-\epsilon)f + g] \quad (\epsilon = E - E_V(0), \quad l = 0), \quad (10)$$

$$g(X, E) \cong K + h\epsilon \quad (\epsilon = E - E_C(0), \quad l \neq 0), \quad (11)$$

где $E_V(0), E_C(0)$ — энергии краев зон валентной и проводимости, $\Theta(\epsilon)$ — ступенчатая функция.

На рис. 1 схематически изображены зависимости плотности состояний ρ и g от E . Пересечение $g(E)$ с горизонталью $-1/V_1$ дает значение энергии пустого состояния ($V(r) = 0$). Аналогичные кривые для дефекта на месте М получаются инверсией: $E \rightarrow -E, g \rightarrow -g$. Такого же характера кривые получаются и для состояний Γ_1, Γ_{12} .

Детальный анализ показывает, что величины коэффициентов в (10), (11) в основном определяются теми зонами, которые сильно взаимодействуют с рассматриваемым уровнем, имеют его в своей щели, располагаются по отношению к нему близко по энергии.

Эти свойства функций $g(E)$ и их коэффициентов позволяют понять почему при непрерывном изменении зонной структуры с составом, давлением и температурой в некоторых случаях уровни следуют за ближайшей зоной (точка 2 на рис. 1; $g(E)$ резко зависит от E и сдвигается по горизонтали), а в других ведут себя независимо от нее (точка 1). Поведение второго типа должны иметь уровни вакансии Те и примеси In в RbTe если им, соответственно, приписать состояния Γ_{15} и Γ_1 . Сложное поведение уровня, исследованного в [8], можно понять, если ему приписать состояние $\Gamma_1 - M$ или $\Gamma_{15} - X$.

Рассмотрим взаимодействие резонансных состояний (ϵ_r) с решеткой. В случае сильного взаимодействия резонансного состояния с зоной проводимости, учитывая (4), (10) (после инверсии $E \rightarrow -E, g \rightarrow -g$), получим $\sqrt{-\epsilon} = aq - \beta\epsilon_r$ ($l = 0, \epsilon < 0$). В случае слабого взаимодействия из (11) найдем $\epsilon = \epsilon_r - \gamma q$ ($l \neq 0, \epsilon \geq 0$). В этих выражениях q — фононная координата; a, β, γ — коэффициенты. Из приведенных соотношений следует возможность двух видов автолокализации, подробно рассмотренных в [7].

Отметим случай, когда взаимодействие резонансного уровня $\epsilon_r \geq 0$ с зоной велико ($l = 0$), а с фононами слабо ($K_0 < 1$ в обозначениях [7]), или когда ангармоничность велика ($K_0 > 1$, но $(4|27)\eta_K^2 \ll 1/7$).

Тогда при заполнении уровень не может пересечь дно зоны, и его энергия с большой точностью сохраняется. Этот случай может иметь значение для объяснения металлического типа проводимости по примесной зоне в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ /8/ и сверхпроводимости в $PbTe(Tl)$ /6/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parada N. J., Pratt G. W. Phys. Rev. Lett., **22**, 180 (1969).
2. Parada N. J. Phys. Rev., **B3**, 2042 (1971).
3. Weiser K. Phys. Rev., **B23**, 2741 (1981).
4. Драбкин И. А., Мойжес Б. Д. ФТП, **15**, 625 (1981).
5. Волков Б. А., Панкратов О. А. ЖЭТФ, **88**, 280 (1985).
6. Кайданов В. И., Равич Ю. И. УФН, **145**, 51 (1985).
7. Виноградов В. С. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 9, 11 (1986).
8. Ицкевич Е. С. и др. Письма в ЖЭТФ, **43**, 303 (1986).

Поступила в редакцию 25 июля 1986 г.
После переработки 10 октября 1986 г.